

PAT-NO: JP356103131A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56103131 A  
TITLE: PREPARATION OF CARBOXYLIC ACID CHLORIDE  
  
PUBN-DATE: August 18, 1981

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NAGATA, TERUYUKI	
TAMAOKI, AKIHIRO	
WADA, MASARU	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC N/A	

APPL-NO: JP55005261  
APPL-DATE: January 22, 1980

INT-CL (IPC): C07C051/60 , C07C055/36 , C07C063/22

US-CL-CURRENT: 562/857

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To obtain a carboxylic acid chloride in high yield and quality, by the reaction of an organic carboxylic acid (anhydride) with phosgene fed at such a rate as not to detect the unreacted phosgene in the waste gas, to the end point of the reaction.

CONSTITUTION: An organic carboxylic acid (anhydride), e.g. phthalic, tetrahydrophthalic or succinic acid, is reacted with phosgene in the presence of a catalyst, e.g. dimethylformamide, at 50□120°C, preferably 70□90°C, to give the corresponding carboxylic acid chloride. Phosgene is fed at such a rate as not to detect the unreacted phosgene essentially in a waste gas, almost to the end point of the reaction.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—103131

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 51/60  
55/36  
63/22

識別記号 庁内整理番号  
6526—4H  
7457—4H  
6526—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月18日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ カルボン酸クロリドを製造する方法

⑮ 特 願 昭55—5261

⑯ 出 願 昭55(1980)1月22日

⑰ 発 明 者 永田輝幸  
大牟田市上白川町2丁目308番  
地

⑱ 発 明 者 玉置晃弘  
大牟田市平原町300番地

⑲ 発 明 者 和田勝  
大牟田市大字歴木4の9番地

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

カルボン酸クロリドを製造する方法

2. 特許請求の範囲

- 有機カルボン酸又はそのカルボン酸無水物とホスゲンとを、触媒の存在下に反応させて対応するカルボン酸クロリドを製造するに当り、反応の終点付近まで、実質的に排出ガス中に未反応ホスゲンが検出されない速度でホスゲンを供給することを特徴とするカルボン酸クロリドを製造する方法。
- 有機カルボン酸が、偶数個のカルボキシル基を有し、かつそれら相互に分子内で無水物を形成し得る位置に存在する。稱造を有するカルボン酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機カルボン酸クロリドの製造方法に関し、さらにはカルボン酸又はそれらカルボン酸無水物とホスゲンとを触媒の存在下に反応させ、高収率でかつ高品質の対応するカルボン酸クロリドを製造する改良された方法に関する。

( 1 )

近年、カルボン酸クロリドは耐熱樹脂、医薬、農薬等の原料として工業的に重要なものとなっている。

この種のカルボン酸クロリドの製造法としてはカルボン酸を塩化チオニール、五塩化リン、塩化ホスホリル等で塩化する方法が一般的である。しかし、これらの塩化剤が高価であつたり、副生物の処理が問題となり、工業的規模の製造には種々の不利や困難を伴う。

以前よりホスゲンを用いる方法も知られていたが、上記塩化剤より反応性が低く、触媒の使用が必要である。近年触媒として、ジメチルホルムアミド(特公昭43-10613)、第4級アンモニウム塩及びホスホニウム塩(特公昭44-27363)、テトラアルキルチオ尿素(特公昭44-27362)、イミダゾール(特公昭47-13021)またはトリメチルホスフィンオキシド(特開昭50-30821)等の化合物が提案されたが、活性が高くかつ安価に入手できる触媒としてはジメチルホルムアミド等低級脂肪族アミドが一般的である。

( 2 )

これらの触媒を使用して、数多くのカルボン酸又はカルボン酸無水物とホスゲンとを反応させ、通常は高収率でかつ高品質の対応するカルボン酸クロリドが得られている。

しかしながら、フタル酸又は無水フタル酸等ある種のカルボン酸とホスゲンとを上記公知触媒の存在下に反応させても極めて低収率で対応するカルボン酸クロリドが得られているに過ぎない。例えば、米国特許第3810940号明細書記載の方法によれば触媒としてジメチルホルムアミドを使用して、無水フタル酸とホスゲンとの反応をモノクロルベンゼン溶媒中で実施することによつてフタル酸クロリドを収率71.6%で得ている。又、同様な方法で、ヘキサン溶媒中で実施した場合には目的物が得られなかつたと報告されている(米国特許第3318950号(明細書))。

本発明者等は上記米国特許の方法における低収率の原因につき鋭意検討した結果、その原因がホスゲンの供給速度が大きい場合、反応の初期から触媒がタール状生成物となり、触媒活性を失つて

(3)

するカルボン酸又はその無水物に適用した場合である。

触媒としては前述のような公知の触媒が用いられるが、第4級アンモニウム塩又はテトラアルキルチオ尿素は触媒活性が小さく実用的ではなく、又トリメチルホスフィンオキシドは高価であり、比較的安価で高活性のイミダゾールもしくはジメチルホルムアミド等低級脂肪族アミドが良い。

触媒の量はカルボン酸1モルに対して0.01モル以上、特に0.05~0.1モルが良く、これ以上使用しても反応速度はさほど大きくなり、タール状生成物となるのみで効果は薄い。

操作温度範囲は50°~120°、特に70°~90°が良い。これ以下では反応速度が小さくなり、これ以上ではタール状物の生成速度が飛躍的に大きくなる。

反応は溶媒の存在下または非存在下に実施することができる。かかる溶媒としては公知のいかなるものでも使用できるが、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素では反応時間が長くなり実用的

(5)

反応が進行しなくなる為であることを知つた。従つて、ホスゲンの供給速度を加減して、反応の終点付近まで実質的に排出ガス中に未反応ホスゲンが検出されない様な速度でホスゲンを供給するだけという工業的に極めて容易な方法で、極めて高収率でかつ高品質の対応するカルボン酸クロリドを得ることができることを見出し本発明を完成した。

排出ガス中の未反応ホスゲンの検出法としては、どのような方法でも良いが、例えば排出ガスを直接ガスクロマトグラフによつて測定することにより容易に確認することができる。

本発明に用いることのできるカルボン酸又はその無水物は公知のいかなるものでもよいが、本発明の効果が顕著に現われるのは、現在迄それらをホスゲン化しても低収率でしか得ることができなかったフタル酸、テトラヒドロフタル酸、又はそれらの無水物、コハク酸、マレイン酸又はそれらの無水物等偶数個のカルボキシル基を持ち、それらは互いに分子内で無水物を作り得る位置に存在

(4)

でなく、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等炭化水素、エーテル、テトラヒドロフラン等含酸素化合物、カルボン酸クロリド等が挙げられる。

次に本発明の実施例につき説明する。

#### 実施例1

攪拌器、ガス導入管、温度計及びジムロート冷却器を備えた300ml四つ口フラスコに、触媒としてジメチルホルムアミド2.6g(0.035モル)無水フタル酸7.4g(0.050モル)及びトルエン7.41gを仕込んだ。攪拌しながらホスゲンを7g/時の割合で吹込み、70°で10時間反応を行つた。この間転化率が約90%の時点から排出ガス中に未反応ホスゲンが検出され始めた。

反応終了後下層に分離した触媒層を分液した後の反応液から減圧下にトルエンを留去させた。

引き続き蒸留して、沸点151°~154°/20mmHgの留分100.5g(粗収率99.0%)を得た。得られたo-フタル酸クロリドは純度99.4%で、未反応の無水フタル酸を0.4%含む

(6)

でいた。

#### 比較例 1

ホスゲンの供給速度を11g/時にしたほかは実施例1と同様に反応を行つた。その間転化率が約50%の時点より排出ガス中に未反応ホスゲンが検出され、反応は7時間で止つた。

実施例1と同様に処理して、o-フタル酸クロリドを含んだ留分99.8gを得た。この留分は85%のo-フタル酸クロリドを含み、他は未反応の無水フタル酸であつた。

#### 比較例 2

反応温度を100℃、ホスゲン供給速度を14g/時としたほかは実施例1と同様に反応を行つた。その間反応当初より排出ガス中に未反応ホスゲンが検出され、反応開始後4時間、転化率が約50%の時点で反応は進行しなくなつた。

実施例1と同様に処理して、留分100.0gを得た。この留分は52%のo-フタル酸クロリドを含み、他は未反応の無水フタル酸であつた。

#### 実施例 2

(7)

コハク酸クロリドの純度は99.8%であつた。

トルエンの代りにo-ジクロロベンゼンを使用

したほかは実施例1と同様に反応を行つた。反応は11時間で終了した。

反応終了後上層に分離した触媒層を分液した後、反応液を実施例1と同様に処理し、100.2g(粗収率98.7%)の留分を得た。得られたo-フタル酸クロリドは純度99.1%で、未反応の無水フタル酸を0.7%含んでいた。

#### 実施例 3

実施例1に記載の装置を備えた200mlの反応器に、コハク酸無水物50.0g(0.5モル)、トルエン50g及びジメチルホルムアミド2.6g(0.035モル)を仕込んだ。攪拌しながらホスゲンを10g/時の割合で吹込み、70℃で6時間反応を行つた。この間転化率が約90%の時点から排出ガス中に未反応ホスゲンが検出され始めた。

反応終了後上層に分離した触媒層を分液した後、反応液を減圧下に蒸留して、コハク酸クロリド76.7g(粗収率99.0%)を得た。得られたコ

(8)

特許出願人 三井東圧化学株式会社

(9)